

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-255690  
(43)Date of publication of application : 21.09.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/097  
G03G 15/20

(21)Application number : 2000-066267  
(22)Date of filing : 10.03.2000

(71)Applicant : CANON INC  
(72)Inventor : KAMITAKI TAKAAKI  
ITAKURA TAKAYUKI  
SUGAWARA NOBUYOSHI  
TAYA MASAOKI  
HOTTA YOJIRO

## (54) TONER AND METHOD OF FIXING BY HEATING

(57)Abstract:  
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner having good transparency for an OHP, excellent low temperature fixing property and high temperature offset resistance, and excellent blocking resistance when the toner is left in a high temperature environment.

SOLUTION: The toner contains at least (i) a domain-matrix resin composition having domains containing wax formed in a polyester resin matrix and (ii) a coloring agent. By the observation of the toner by a focused ion beam (FIB) processing and observation device, primary dispersion particles having 0.005 to 4 . m primary average dispersion particle size containing the wax are locally present to form domains having 0.01 to 5 . m average dispersion particle size in the polyester resin matrix.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-255690  
 (P2001-255690A)  
 (43) 公開日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G	9/08 3 6 5	G 0 3 G	9/08 3 6 5 2H005
	9/087		15/20 1 0 4 2H033
	9/097		9/08 3 2 5
	15/20 1 0 4		3 3 1
			3 4 6
審査請求 未請求 請求項の数 1 0 0 O L			(全 2 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-66267 (P2000-66267)

(22) 出願日 平成12年3月10日 (2000.3.10)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 上滝 隆晃

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 板倉 隆行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノ  
ン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び加熱定着方法

(57) 【要約】

【課題】 OHPでの透明性が良好で、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れ、高温環境放置時における耐ブロッキング性に優れたトナーを提供することにある。

【解決手段】 (i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、該トナーの集束イオンビーム (FBI) 加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が0.005~4 μmの一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が0.01~5 μmのドメインを形成していることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、

該トナーの集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が $0.005 \sim 4 \mu\text{m}$ の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ のドメインを形成していることを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーの集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による表面観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ のドメインを形成していることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該ドメインの一次分散粒子は、該ワックスとして炭化水素ワックスを有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該炭化水素系ワックスの示差走査熱量計(DSC)によって、測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が $55 \sim 80^\circ\text{C}$ にあることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該炭化水素系ワックスのGPCによる分子分布量において、重量平均分子量(Mw)が $400 \sim 800$ であり、数平均分子量(Mn)が $400 \sim 600$ であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が $1.0 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該炭化水素系ワックスは、該トナー中にトナーの質量を基準として $0.1 \sim 6$ 質量%含有されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、スチレン系モノマーと、N含有ビニルモノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該共重合体は、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体を少なくとも含むことを特徴とする請求項7に記載のトナー。

【請求項9】 該トナーは、スチレン系モノマーと、

(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸モノ

マーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、

(2) N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2) N含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体、及び、ポリオリフィレンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項11に記載のトナー。

【請求項13】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2) N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項11又は12に記載のトナー。

【請求項14】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2) N含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオリフィレンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴としている請求項11乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該ポリオレフィレンのDSCによって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が $90 \sim 130^\circ\text{C}$ にあることを特徴とする請求項11乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 該ポリオレフィンのGPCによる分子分布量において、重量平均分子量(Mw)が $500 \sim 30,000$ であり、数平均分子量(Mn)が $500 \sim 3,000$ であることを特徴とする請求項11乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】 該ポリオレフィン、該トナーの質量を基準として 0.01～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 11 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 該ポリオレフィン、該トナーの質量を基準として 0.1～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 11 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 該トナーは、有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 20】 該有機金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、又は、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることを特徴とする請求項 19 に記載のトナー。

【請求項 21】 該有機金属化合物は、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1～10 質量%含有されていることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載のトナー。

【請求項 22】 該ポリエステル樹脂の GPC による分子量分布において、重量平均分子量 (Mw) が 2600～190000 であり、数平均分子量 (Mn) が 1300～9500 であることを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 23】 該ポリエステル樹脂は、該トナー中にトナーの質量を基準として 40～98 質量%含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 22 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 24】 該ポリエステル樹脂は、酸価が 1～60 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1 乃至 23 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 25】 該ポリエテル樹脂は、酸価が 5～50 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 1 乃至 23 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 26】 (i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、

該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム (FBI) 加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が 0.001～2  $\mu\text{m}$  の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が 0.01～10  $\mu\text{m}$  のドメインを形成していることを特徴とするトナー。

【請求項 27】 該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム (FBI) 加工観察装置による表面観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が 0.005～

1.5  $\mu\text{m}$  の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径

が 0.05～8  $\mu\text{m}$  のドメインを形成していることを特徴とする請求項 26 に記載のトナー。

【請求項 28】 該ドメインの一次分散粒子は、該ワックスとして炭化水素ワックスを有することを特徴とする請求項 26 又は 27 に記載のトナー。

【請求項 29】 該炭化水素系ワックスの示差走査熱量計 (DSC) によって、測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が 55～80℃にあることを特徴とする請求項 26 乃至 28 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 30】 該炭化水素系ワックスの GPC による分子分布量において、重量平均分子量 (Mw) が 400～800 であり、数平均分子量 (Mn) が 400～600 であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.0～2.0 であることを特徴とする請求項 26 乃至 29 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 31】 該炭化水素系ワックスは、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1～6 質量%含有されていることを特徴とする請求項 26 乃至 30 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 32】 該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、スチレン系モノマー及び N 含有ビニルモノマーと、N 含有ビニルモノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項 26 乃至 31 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 33】 該共重合体は、スチレン系モノマーと、N 含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体を少なくとも含むことを特徴とする請求項 32 に記載のトナー。

【請求項 34】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、(2) N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項 26 乃至 33 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 35】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、(2) N 含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項 26 乃至 34 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 36】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー

及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 26 乃至 31 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 37】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N 含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体、及び、ポリオリフィレンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 36 に記載のトナー。

【請求項 38】 該トナーは、スチレン系モノマーと、  
(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、(2) N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 36 又は 37 に記載のトナー。

【請求項 39】 該トナーは、スチレン系モノマーと、  
(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、(2) N 含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 36 乃至 38 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 40】 該ポリオレフィレンの DSC によって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が 90～130℃にあることを特徴とする請求項 36 乃至 39 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 41】 該ポリオレフィンの GPC による分子分布量において、重量平均分子量 (Mw) が 500～30,000 であり、数平均分子量 (Mn) が 500～3,000 であることを特徴とする請求項 36 乃至 40 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 42】 該ポリオレフィンは、該トナーの質量を基準として 0.01～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 36 乃至 41 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 43】 該ポリオレフィンは、該トナーの質量を基準として 0.1～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 36 乃至 41 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 44】 該トナーは、有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項 26 乃至 43 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 45】 該有機金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導物体、又は、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることを特徴とする請求項 4

4 に記載のトナー。

【請求項 46】 該有機金属化合物は、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1～10 質量%含有されていることを特徴とする請求項 44 又は 45 に記載のトナー。

【請求項 47】 該ポリエステル樹脂の GPC による分子量分布において、重量平均分子量 (Mw) が 2600～190000 であり、数平均分子量 (Mn) が 1300～9500 であることを特徴とする請求項 26 乃至 46 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 48】 該ポリエステル樹脂は、該トナー中にトナーの質量を基準として 40～98 質量%含有されていることを特徴とする請求項 26 乃至 47 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 49】 該ポリエステル樹脂は、酸価が 1～60 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 26 乃至 48 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 50】 該ポリエルテル樹脂は、酸価が 5～50 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 26 乃至 48 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 51】 記録材上に形成されているトナーの画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコーンオイルの記録材単位面積あたりの塗布量が 0～1×10<sup>-7</sup> g/cm<sup>2</sup> であり、

該トナーは、(i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、

該トナーの集束イオンビーム (FBI) 加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が 0.005～4 μm の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が 0.01～5 μm のドメインを形成していることを特徴とする加熱定着方法。

【請求項 52】 該トナーの集束イオンビーム (FBI) 加工観察装置による表面観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が 0.01～3 μm の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が 0.05～4 μm のドメインを形成していることを特徴とする請求項 51 に記載の加熱定着方法。

【請求項 53】 該ドメインの一次分散粒子は、該ワックスとして炭化水素ワックスを有することを特徴とする請求項 51 又は 52 に記載の加熱定着方法。

【請求項 54】 該炭化水素系ワックスの示差走査熱量計 (DSC) によって、測定される昇温時の吸熱曲線に

において、最大吸熱ピークの極大値が 55～80℃にあることを特徴とする請求項 51 乃至 53 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 55】 該炭化水素系ワックスの GPC による分子分布量において、重量平均分子量 (Mw) が 400～800 であり、数平均分子量 (Mn) が 400～600 であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.0～2.0 であることを特徴とする請求項 51 乃至 54 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 56】 該炭化水素系ワックスは、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1～6 質量%含有されていることを特徴とする請求項 51 乃至 55 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 57】 該ドメインマトリックス樹脂組成物は、スチレン系モノマーと、N 含有ビニルモノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項 51 乃至 56 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 58】 該共重合体は、スチレン系モノマーと、N 含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体を少なくとも含むことを特徴とする請求項 57 に記載の加熱定着方法。

【請求項 59】 該トナーは、スチレン系モノマーと、  
(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、  
(2) N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項 51 乃至 58 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 60】 該トナーは、スチレン系モノマーと、  
(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、  
(2) N 含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項 51 乃至 59 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 61】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 51 乃至 60 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 62】 該トナーは、スチレン系モノマーと、

N 含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 61 に記載の加熱定着方法。

【請求項 63】 該トナーは、スチレン系モノマーと、  
(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、  
(2) N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 61 又は 62 に記載の加熱定着方法。

【請求項 64】 該トナーは、スチレン系モノマーと、  
(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、  
(2) N 含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴としている請求項 61 乃至 63 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 65】 該ポリオレフィレンの DSC によって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が 90～130℃にあることを特徴とする請求項 61 乃至 64 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 66】 該ポリオレフィンの GPC による分子分布量において、重量平均分子量 (Mw) が 500～30,000 であり、数平均分子量 (Mn) が 500～3,000 であることを特徴とする請求項 61 乃至 65 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 67】 該ポリオレフィンは、該トナーの質量を基準として 0.01～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 61 乃至 66 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 68】 該ポリオレフィンは、該トナーの質量を基準として 0.01～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 61 乃至 66 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 69】 該トナーは、有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項 51 乃至 68 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 70】 該有機金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導物体、又は、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることを特徴とする請求項 69 に記載の加熱定着方法。

【請求項 71】 該有機金属化合物は、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1～10 質量%含有されていることを特徴とする請求項 69 又は 70 に記載の加熱定着方法。

【請求項 72】 該ポリエステル樹脂の GPC による分

子量分布において、重量平均分子量(Mw)が2600~190000であり、数平均分子量(Mn)が1300~9500であることを特徴とする請求項51乃至71のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項73】 該ポリエステル樹脂は、該トナー中にトナーの質量を基準として40~98質量%含有されていることを特徴とする請求項51乃至72のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項74】 該ポリエステル樹脂は、酸価が1~60mg KOH/gであることを特徴とする請求項51乃至73のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項75】 該ポリエテル樹脂は、酸価が5~50mg KOH/gであることを特徴とする請求項51乃至73のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項76】 記録材上に形成されているトナーの画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積あたりの塗布量が0~1×10<sup>-7</sup>g/cm<sup>2</sup>であり、

該トナーは、(i)ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、(ii)着色剤とを少なくとも有するトナーであり、該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が0.001~2μmの一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が0.01~10μmのドメインを形成していることを特徴とする加熱定着方法。

【請求項77】 該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による表面観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が0.005~1.5μmの一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が0.05~8μmのドメインを形成していることを特徴とする請求項76に記載の加熱定着方法。

【請求項78】 該ドメインの一次分散粒子は、該ワックスとして炭化水素ワックスを有することを特徴とする請求項76又は77に記載の加熱定着方法。

【請求項79】 該炭化水素系ワックスの示差走査熱量計(DSC)によって、測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が55~80℃にあることを特徴とする請求項76乃至78のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項80】 該炭化水素系ワックスのGPCによる分子分布量において、重量平均分子量(Mw)が400~800であり、数平均分子量(Mn)が400~60

0であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0~2.0であることを特徴とする請求項76乃至79のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項81】 該炭化水素系ワックスは、該トナー中にトナーの質量を基準として0.1~6質量%含有されていることを特徴とする請求項76乃至80のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項82】 該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、スチレン系モノマー及びN含有ビニルモノマーと、N含有ビニルモノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項76乃至81のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項83】 該共重合体は、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体を少なくとも含むことを特徴とする請求項82に記載の加熱定着方法。

【請求項84】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1)アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸モノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2)N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項76乃至83のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項85】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1)アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2)N含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体を少なくとも含有していることを特徴とする請求項76乃至84のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項86】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィン含有ワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項76乃至81のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項87】 該トナーは、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体、及び、ポリオリフィレン含有ワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項86に記載の加熱定着方法。

【請求項88】 該トナーは、スチレン系モノマーと、(1)アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エ

10

20

30

40

50

ステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、(2) N 含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを含むワックス分散助剤を含有していることを特徴とする請求項 86 又は 87 に記載の加熱定着方法。

【請求項 89】 該トナーは、スチレン系モノマーと、

(1) アクリル系エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる 1 種または 2 種以上のモノマーと、(2) N 含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体、及び、ポリオレフィンを有するワックス分散助剤を含有していることを特徴としている請求項 86 乃至 88 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 90】 該ポリオレフィレンの DSC によって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が 90～130℃にあることを特徴とする請求項 86 乃至 89 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 91】 該ポリオレフィンの GPC による分子分布量において、重量平均分子量 (Mw) が 500～300,000 であり、数平均分子量 (Mn) が 500～3,000 であることを特徴とする請求項 86 乃至 90 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 92】 該ポリオレフィンは、該トナーの質量を基準として 0.01～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 86 乃至 91 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 93】 該ポリオレフィンは、該トナーの質量を基準として 0.1～2.0 質量%含有されていることを特徴とする請求項 76 乃至 91 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 94】 該トナーは、有機金属化合物を含有していることを特徴とする請求項 76 乃至 93 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 95】 該有機金属化合物は、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、又は、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であることを特徴とする請求項 94 に記載の加熱定着方法。

【請求項 96】 該有機金属化合物は、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1～10 質量%含有されていることを特徴とする請求項 94 又は 95 に記載の加熱定着方法。

【請求項 97】 該ポリエステル樹脂の GPC による分子分布において、重量平均分子量 (Mw) が 2600～190000 であり、数平均分子量 (Mn) が 1300～9500 であることを特徴とする請求項 76 乃至 96 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 98】 該ポリエステル樹脂は、該トナー中にトナーの質量を基準として 40～98 質量%含有されて

いることを特徴とする請求項 76 乃至 97 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 99】 該ポリエステル樹脂は、酸価が 1～60 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 76 乃至 98 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項 100】 該ポリエテル樹脂は、酸価が 5～50 mg KOH/g であることを特徴とする請求項 76 乃至 98 のいずれかに記載の加熱定着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法において形成される静電荷像の現像に用いるトナー及び加熱定着方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、提案されているフルカラー複写機においては、4つの感光体とベルト状転写体を用い、各感光体上にそれぞれ形成された静電荷像をシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを用い現像後、感光体とベルト転写体間に転写材を搬送しストレートパス間で転写後、フルカラー画像を形成せしめる方法や、感光体に対向せしめた転写体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像-転写工程を 4 回実施することでフルカラー画像を得る方法が一般的に利用されている。

【0003】これらフルカラー用複写機に登載されるトナーとしては、色再現性の向上やオーバーヘッドプロジェクター (OHP) 画像の透明性を損なうことなく加熱加圧定着工程で各トナーが充分混色することが必要である。

【0004】一般の白黒複写機用黒トナーと比べフルカラー画像用トナーは、シャープメルト性を有する低分子量結着樹脂が好ましい。しかしながら、通常シャープメルト性結着樹脂を用いると加熱加圧定着工程でトナーが溶融した際、結着樹脂の自己凝集力が低いため耐高温オフセット性に問題を生じ易い。

【0005】一般の白黒複写機用黒トナーは、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的高結晶性のワックスが離型剤として用いられている。例えば特公昭 52-3304 号公報、特公昭 52-3305 号公報、特開昭 57-52574 号公報に提案されている。しかしながら、フルカラー画像用トナーにおいては、この離型剤自身の高結晶性や OHP 用シートの材質との屈折率の違いのため OHP で透映した際、透明性が阻害され、投影像は彩度や明度が低くなる。

【0006】この問題を解決するため、造核材をワックスと併用することでワックスの結晶性を低下させる方法が、特開平 4-149559 号公報、特開平 4-107467 号公報に提案されている。

10

20

30

40

50



【0007】更に結晶化度の低いワックスを用いる方法が特開平4-301853号公報、特開平5-61238号公報に提案されている。比較的透明性が良く融点の低いワックスとしてモンタン系ワックスがあり、モンタン系ワックスの使用が、特開平1-185660号公報、特開平1-185661号公報、特開平1-185662号公報、特開平1-185663号公報、特開平1-238672号公報に提案されている。

【0008】しかしながら、これらのワックスは、OHPでの透明性と加熱加圧定着時の低温定着性及び耐高温オフセット性の全てが充分満足されるものではない。このため通常のカラートナーでは、離型剤を極力添加せずに加熱定着ローラーへシリコンオイルやフッ素オイルの如きオイルを塗布せしめ耐高温オフセット性の向上とOHPでの透明性を図っている。

【0009】しかしながら、このようにして得られた定着画像は、その表面に余分のオイルが付着している。オイルが感光体に付着して汚染したりオイルが定着ローラーを膨潤し、定着ローラーの寿命を短くする場合がある。

【0010】定着画像上へのオイルスジを発生させないため、オイルを均一に且つ定量的に定着ローラー表面上に供給する必要性があり、定着装置が大型化する傾向にある。

【0011】そのため、高温オフセットを防止するためのオイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段において、オフセットの発生が抑制されているトナーであり、さらに、定着画像の透明性に優れているトナーが待望されている。

【0012】そこで、特開平8-314300号公報、特開平8-50368号公報には、重合懸濁法によりワックスを内包化させることにより、定着オイルを使用しないトナー及び画像形成法が提案されている。

【0013】しかし、これらのトナーでは、定着画像上へのオイルスジは抑制されるものの、トナー内部にワックスを大量に内包化させる必要があり、且つスチレン・アクリルを主成分とするバインダーを使用するため、定着画像表面の凹凸は避けられず、結果的にOHP透過性としては、満足できるものであるとは言い難い。

【0014】同時に、これらのトナーによる画像記録物は必然的に低グロスとなるため、グラフと文字部の混在したグラフィック画像においては、違和感のない良好な画像を得られるというメリットはあるものの、ピクトリアルな画像においては、定着後のトナーが十分に溶解されていないため、二次色の混色性に優れ、色再現範囲が広く、且つOHP透過性の優れたトナーが待望されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナー及び加熱定着方法を提供

するものである。

【0016】本発明の目的は、多量のオイルを塗布することなく、またはオイルを全く塗布することなく定着し得るトナー及び加熱定着方法を提供することにある。

【0017】本発明の目的は、OHPでの透明性が良好で且つ二次色の混色性が良好なため、色再現範囲が広いトナー及び加熱定着方法を提供することにある。

【0018】本発明の目的は、低温定着性に優れ且つ耐高温オフセット性に優れたトナー及び加熱定着方法を提供することにある。

【0019】本発明の目的は、高温環境放置時における耐ブロッキング性に優れたトナー及び加熱定着方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】具体的には、本発明は、

(i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメインーマトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、該トナーの集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が0.005~4 $\mu$ mの一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が0.01~5 $\mu$ mのドメインを形成していることを特徴とするトナーに関する。

【0021】また、本発明は、(i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメインーマトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、該ドメインーマトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が0.001~2 $\mu$ mの一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が0.01~10 $\mu$ mのドメインを形成していることを特徴とするトナーに関する。

【0022】さらに、本発明は、記録材上に形成されているトナーの画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積あたりの塗布量が0~1 $\times 10^{-7}$ g/cm<sup>2</sup>であり、該トナーは、(i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメインーマトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、該トナーの集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が0.005~4 $\mu$ mの一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が0.01~5 $\mu$ mのドメインを形成していることを特徴とする加

熱定着方法に関する。

【0023】さらに、本発明は、記録材上に形成されているトナーの画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコーンオイルの記録材単位面積あたりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であり、該トナーは、(i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ のドメインを形成していることを特徴とする加熱定着方法に関する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明者らは、(i) ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含むドメインが形成されているドメイン-マトリックス樹脂組成物と、

(ii) 着色剤とを少なくとも有するトナーであり、

■：該トナーの集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が $0.005 \sim 4 \mu\text{m}$ の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ のドメインを形成している；あるいは、

■：該ドメイン-マトリックス樹脂組成物は、集束イオンビーム(FBI)加工観察装置による観察において、該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散粒径が $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ の一次分散粒子が局在化されて平均分散粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ のドメインを形成している；ことを特徴とするトナーである場合に、オイルを使用しないか、又は、オイルの使用量を少なくした加熱加圧定着手段において、高いグロスを満足し、二次色の混色性に優れ、色再現範囲が広く、且つOHP透過性の優れたトナー及び画像形成方法を提供できる知見を得たため、本発明に到達したものである。以下、本発明に関し、詳細に説明する。

【0025】通常、ワックスは、定着ローラーとの離型性を高め、耐高温オフセット性の改良の目的で用いられている。最近では、低温定着性を改良する目的で、バインダーとの相溶性を高め、可塑効果を利用することも検討されている。さらに、定着及び耐オフセット性の改良を目的として、ワックス2種を併用する系も提案されているが、ポリエステル樹脂をメインバインダーとして用いた場合、これらの方法ではうまくいかない。それは、

スチレン-アクリル系樹脂とワックスは元来非相溶ではあるが、溶解度パラメーター( $S_p$ 値)の差がポリエステル樹脂とワックスとの差ほど無いために、ワックスの極性・分子量等やスチレン-アクリル樹脂の組成・分子量等とトナー化時の混練条件を変えることにより、ワックスのトナー中での分散状態をコントロールすることができると思われる。

【0026】本発明者らは以下のように推察し、本発明に至った。

10 【0027】定着性を改良するためには、ワックスをトナー中に均一に微分散させることにより、分子鎖同士の絡み合いを弱めることが重要である。また、耐オフセット性を改良するためには、トナー表面近傍に、ある程度の大きさを有し、定着ローラー通過時に瞬時に熱溶解し、離型効果の発揮できるワックスが存在することが重要である。さらに、そのある程度の大きさを有するワックスが、それぞれのトナー粒子中に均一に入っていないければ、トナー粒子の帯電性の違いが大きくなり、いわゆるトナーの帯電量分布がブロードなものとなり、現像性の悪いものとなる。

20 【0028】また、ポリエステル樹脂をメインバインダーとして用いる場合、スチレン-アクリル系樹脂の場合とは異なり、ワックスの分散状態をコントロールすることは、非常に難しい。

【0029】したがって、本発明者らは、ワックスを予めスチレン系共重合樹脂に微分散させ、それをさらに、メインバインダーであるポリエステル樹脂に、ある程度の大きさを有した集合体としてトナー中に分散させる発明に至った。

30 【0030】本発明におけるスチレン系共重合樹脂は、スチレン系モノマーと、N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー、水酸基含有モノマー、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種又は2種以上のモノマーとを用いて合成される。特に、スチレン系モノマーとN含有ビニルモノマーとを少なくとも用いて合成された共重合体が好ましく用いられる。

40 【0031】好ましい形態としては、スチレン系モノマーと、(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種又は2種以上のモノマーと、(2) N含有ビニル系モノマー、カルボキシル基含有モノマー及び水酸基含有モノマーから選ばれる1種又は2種以上のモノマーとを用いて合成されることが好ましい。

【0032】さらに好ましい形態としては、スチレン系モノマーと、(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2) N含有ビニル系モノマーとを用いて合成されることが、より好ましい。

50 【0033】また、さらに好ましい形態としては、スチ

レン系モノマーと、(1) アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーから選ばれる1種または2種以上のモノマーと、(2) N含有ビニル系モノマーとを用いて合成された共重合体が、ポリオレフィン(ポリエチレン及び/又はポリプロピレン)を含有していることが好ましく、さらに、ポリオレフィンの一部が該共重合体によりグラフト化物を構成していることが望ましい。

【0034】本発明における共重合体樹脂を構成するスチレン系モノマーとしては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体が挙げられる。

【0035】N含有ビニル系モノマーとしては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きアミノ基含有 $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

【0036】カルボキシル基含有モノマーとしては、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸無水物、該 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルが挙げられる。

【0037】水酸基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-

ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンが挙げられる。

【0038】アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類が挙げられる。

【0039】メタクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニルの如きメタクリル酸エステル類が挙げられる。

【0040】好ましい共重合体樹脂に用いられるモノマーの組み合わせとしては、スチレン(St)-ブチルアクリレート(BA)-アクリロニトリル(AN)である。さらに、この共重合体樹脂を構成しているモノマーを用いて、ポリオレフィンに一部グラフトさせたものが、より好ましい。

【0041】具体的には、例えば、低密度ポリエチレンに、スチレン(St)、ブチルアクリレート(BA)、アクリロニトリル(AN)の各モノマーと過酸化物を用いてグラフト化物を作製する。これを、メインバインダーであるポリエステル樹脂中に分散させる。そこに、パラフィン系ワックスを添加し、グラフト化物中にパラフィン系ワックスを微分散させる。

【0042】他の方法としては、例えば、低密度ポリエチレンに、スチレン(St)、ブチルアクリレート(BA)、アクリロニトリル(AN)の各モノマーと過酸化物を用いてグラフト化物を作製する。そこに、パラフィン系ワックスを添加し、St-BA-AN中にパラフィン系ワックスを微分散した樹脂を作り、それを、メインバインダーであるポリエステル樹脂中に集合状態で分散させる。これは、混練機で分散させる方法も良いが、ポリエステル樹脂合成時に、熔融状態にして混合する方法が、ワックスの分散径及び集合体分散径をコントロールする上で好ましい。

【0043】ここで、St-BA-AN三元共重合体樹脂を用いたのは、この樹脂のSp値がポリエステル樹脂とワックスの中間に位置していることによる。さらに、St-BA二元共重合樹脂のSp値を調整するために、Sp値がやや高めでポリエステル樹脂に分散用樹脂のSp値を近づけることを目的としてANを用いるのが、ガラス転移点コントロールを考えると、好ましいことである。

【0044】上記の他に共重合体樹脂のSp値を高める目的で、前述したN含有ビニル系モノマー、カルボキシ

ル基含有モノマー、水酸基含有モノマーを用いる。

【0045】本発明者らの検討では、ワックスに近いS<sub>p</sub>値〔(8 cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>程度〕を有するモノマーと、ポリエステル樹脂に近いS<sub>p</sub>値〔(12 cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>程度〕を有するモノマーと、スチレンモノマーの共重合体樹脂を用いるのが最も好ましい形態であることがわかった。

【0046】本発明では、トナーの集束イオンビーム(FIB)加工観察装置による表面観察において、ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散径が0.005~4 μmの一次分散粒子が局在化され形成されたドメインの分散平均径が0.01~5 μmであることが必要である。

【0047】該ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散径が0.005 μm未満、及び、一次分散粒子が局在化され形成されたドメインの分散平均径が0.01 μm未満の場合は、耐オフセット性の改良が十分ではない。逆に、ワックスを含む一次平均分散径が4 μmより大きい場合、及び、一次分散粒子が局在化され形成されたドメインの分散平均径が5 μmより大きい場合は、耐オフセット性の改善効果は見られるものの、分散が悪い故、トナーの帯電量分布がブロードとなり、現像性に劣ったものとなる。

【0048】好ましくは、トナーの該ポリエステル樹脂のマトリックス中にワックスを含む一次平均分散径は0.01~3 μmであることが好ましく、この一次分散粒子が局在化され形成されたドメインの分散平均径が0.05~4 μmであることが、定着性や現像性の点から好ましいものである。

【0049】さらに本発明では、上記の目的を達成するために、ドメインマトリックス樹脂組成物の集束イオン\*

\*ビーム加工観察装置による表面観察において、ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散径が0.001~2 μm、好ましくは0.005~1.5 μmであり、この一次分散粒子が局在化され形成されたドメインの分散平均径が0.01~10 μm、好ましくは0.05~8 μmであることが好ましいものである。

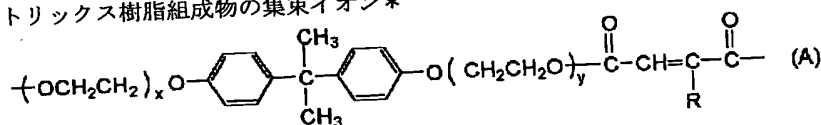
【0050】例えば、図1に示した如く、ポリエステル樹脂合成時に、St-BA-ANに分散させたワックスは、0.05 μm程度の一次粒子で分散し、その分散粒子が局在化し、1~2 μmのドメインを形成していることがわかる。さらに、混練し熱溶解してトナー化したものにおいても、一次分散粒子が一部合一化してはいるものの、マトリックスドメイン構造を保持していることがわかる。

【0051】このように、ワックスの一次分散粒子を局在化させることにより、トナー粒径によらずワックスは、均一に混合され帯電量分布もシャープなものとなる。また、定着ローラー通過時には、ドメインから供給されるワックスも十分な量供給されるため、耐オフセット性に優れた性能を示す。

【0052】本発明において、トナー粒子の結着樹脂は、カルボキシル基を有するポリエステル樹脂であり、カルボキシル基を有し、下記式(A)で示される分子骨格を有する線状ポリエステル樹脂又は、この線状ポリエステルを3価以上の多価カルボン酸又は3価以上の多価アルコールによって架橋させた非線状ポリエステル樹脂が好ましい。

【0053】

【化1】



〔式中、x及びyは1以上の整数であり、x+yの平均値は2~4である。RはH又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>のアルキル又はアルケニル基である。〕

【0054】式(A)で示される分子骨格を有するポリエステル樹脂は、後に詳しく説明する芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、又は、該カルボン酸誘導体の金属化合物と同時に熔融混練される際に、金属イオン架橋構造が形成され易く、トナーの動的弾性率曲線において明瞭な極小値(G'<sub>min</sub>)を有するトナーを良好に生成し得る。

【0055】例えば、図2に示す後述の実施例と類似のトナーの動的弾性率曲線においては、温度170℃の領域の動的弾性率(G'<sub>170</sub>)が、温度140℃の領域の動的弾性率(G'<sub>140</sub>)よりも高温サイドの温度で、トナー

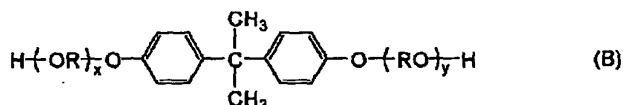
は高粘弾性を有しているため、耐高温オフセット性に極めて優れている。

【0056】一方、図3に示す如き粘弾性を示す後述の比較トナーと類似処方トナーは、温度100乃至200℃の領域に明確な極小値を有していなく、温度100℃よりも高温サイドにおいても温度の上昇とともにトナーの貯蔵弾性率が低下している。この様なトナーは、耐高温オフセット性に劣り、定着可能温度領域が本発明のトナーよりも狭くなる。

【0057】式(A)で示される分子骨格がなぜ特異的に芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体又は、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物と作用するかは十分には判明していないが、この分子鎖特有の屈曲性が相互作用しやすい配座を形成しやすいため(分子配置相互作用し

用)と、p位に電子供与性を有するフェニル基の電子供与性、また $\text{—CH=CR—}$ の $\pi$ 電子供与性相互作用が深く係わっていると思われる。

【0058】本発明における主な結着樹脂であるポリエステル樹脂を生成するための二価のアルコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、\*



〔式中、Rはエチレン、プロピレン基であり、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。〕が挙げられる。

【0060】また、非線形状ポリエステル樹脂を形成するための三価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンが挙げられる。三価以上の多価アルコールの使用量は、全モノマー基準で0.1~1.9 mol%が好ましい。

【0061】また、ポリエステル樹脂を生成するための二価の酸成分としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸およびこれらを炭素数8~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した脂肪族系酸成分モノマー；また芳香族系酸成分モノマーとして、フタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸およびそのエステル誘導体が挙げられる。

【0062】また、非線形状ポリエステル樹脂を形成するための三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸および、これらの無水物やエステル化合物が挙げられる。三価以上の多価カルボン酸成分の使用量は、全モノマー基準で0.1~1.9 mol%が好ましい。

【0063】本発明において、ポリエステル樹脂のTHF可溶分のGPC測定において、数平均分子量(Mn)が1300~9500であり、重量平均分子量(Mw)が2600~190000であることが好ましい。

【0064】また、ポリエステル樹脂の酸価は好ましくは1~60 mg KOH/g、より好ましくは5~50 m

\* トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、水酸化ビスフェノールA、また、式(B)で表わされるビスフェノール誘導体

【0059】

【化2】

g KOH/gであることが好ましい。

【0065】また、トナー化した際のTHF可溶分のGPC測定において、数平均分子量(Mn)が1500~10000であり、重量平均分子量(Mw)が3000~150000であることが好ましい。

【0066】ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)が1300未満の場合又は重量平均分子量(Mw)が2600未満、もしくはトナーの数平均分子量(Mn)が1500未満の場合又は重量平均分子量(Mw)が3000未満の場合には、いずれも定着画像表面の平滑性は高く見た感じの鮮やかさはあるものの、耐久において高温オフセットが発生しやすくなり、さらに、長期保存安定性が低下し、現像器内でのトナー融着及びキャリア表面にトナー成分が付着してキャリアスペントの発生といった新たな問題も懸念される。さらに、カラートナー粒子の製造時のトナー原料の熔融混練時にシェアがかかり難く、着色剤の分散性が低下し易く、よってトナーの着色力の低下やトナーの帯電量の変動が生じ易い。

【0067】ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)が9500を超える場合又は重量平均分子量(Mw)が190000を超える場合、もしくはトナーの数平均分子量(Mn)が10000を超える場合又は重量平均分子量(Mw)が1500000を超える場合は、いずれも耐オフセット性に優れるものの、定着設定温度を高くせざるを得ないし、さらに、仮に顔料の分散の程度をコントロールできたとして、画像部での表面平滑性が低下してしまい色再現性が低下し易くなってしまふ。

【0068】ポリエステル樹脂の酸価が、1 mg KOH/g未満の場合には、耐久における帯電量の上昇、所謂チャージアップが発生しやすく、画像濃度を長期に渡って維持することが困難となる。またポリエステル樹脂の酸価が1 mg KOH/g未満の場合には、本発明におけるワックス含有一次分散径及びドメイン径のコントロールが難しく、トナーにしたときのそれぞれの径が、4  $\mu$ m, 5  $\mu$ mを超えたものとなり、トナーの現像性だけでなく、保存安定性においても悪くなってしまふ。これは、前述した様なポリエステル樹脂、ワックス、スチレン系共重合体のSp値の関係だけでなく、極性基同士の

インタラクション (interaction) が関与していると考えられる。特に低酸価 (5mg KOH/g 未満) のポリエステル樹脂においては、共重合体は、N含有モノマー、カルボキシル基含有モノマーが好ましく、より好ましくはN含有モノマーを含む共重合体を用いるのが良い。また高酸価 (50mg KOH/g 以上) のポリエステル樹脂においては、該共重合体は、N含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマーが好ましく、より好ましくはN含有モノマーを含む共重合体を用いるのが良い。

【0069】ポリエステル樹脂の酸価が、60mg KOH/g を超える場合は、チャージアップ傾向はなくなるが、特に高温高湿環境時における帯電量の減少傾向、所謂チャージダウンに起因する白地カブリが発生し、画像品質の低下を招くこととなる。

【0070】本発明に用いられる離型剤 (ワックス) としては次のものが挙げられる。低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；脂肪族炭化水素系ワックスのブロック共重合体；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス；及び脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステルを一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、離型剤として、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸；プランジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、アラルキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド；m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニルモノマーをグラフト化させたグラフトワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙

げられる。

【0071】特に好ましく用いられるワックスとしては、パラフィンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスである。

【0072】次に、本発明において用いたワックス分散剤について鋭意検討した内容に関して説明する。

【0073】炭化水素系ワックスのDSCによって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が55~80℃にあること、また、トナーの質量基準として0.1~6質量%含有させることが良い。

【0074】ワックスの量が0.1質量%未満の場合は、特に定着オイルの塗布量を減らした場合もしくは全く使用しない場合の離型効果が得られず、6質量%よりも多い場合は、顔料の分散が悪くなり、結果的にトナーの彩度を損なうこととなる。

【0075】また、最大吸熱ピークが55℃未満のワックスを用いた場合、本発明に用いられる樹脂のガラス転移温度よりも低くなるために、高温環境に放置した際にトナー表面に溶け出すため、耐ブロッキング性能が大幅に悪くなる。一方、最大吸熱ピークが80℃より大きい場合、トナー定着溶融時にワックスが迅速に溶融トナー表面に移行できず、離型性が悪くなるために、高温オフセットが発生し易くなる。

【0076】炭化水素系ワックスのGPCによる分子量分布において、重量平均分子量 (Mw) が400~800であり、数平均分子量 (Mn) が400~600であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が1.0~2.0であることが好ましい。

【0077】炭化水素系ワックスの数平均分子量 (Mn) が400未満の場合又は重量平均分子量 (Mw) が400未満の場合、高温環境に放置した際にトナー表面に溶け出すため、耐ブロッキング性能が大幅に悪くなる。

【0078】また、炭化水素系ワックスの数平均分子量 (Mn) が600を超える場合又は重量平均分子量 (Mw) が800を超える場合、もしくは重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が2.0を超える場合、トナー定着溶融時にワックスが迅速に溶融トナー表面に移行できず、離型性が悪くなるために、高温オフセットが発生し易くなる。

【0079】本発明におけるメインバインダーであるポリエステル樹脂と炭化水素系ワックスとの相溶性は、元来より乏しいため、そのままの状態で添加してトナー化した際には、トナー中にワックスが偏析して存在し、遊離ワックス等も発生することから、結果的に白抜けの発生や帯電不良等の不具合が発生する。

【0080】本発明における共重合体樹脂のGPCによる分子量分布においては、重量平均分子量 (Mw) が5000~100000であり、数平均分子量 (Mn) が

25

1500~15000であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 2~40 であることが良い。

【0081】共重合体樹脂の重量平均分子量 (Mw) が 5000未満の場合、または数平均分子量 (Mn) が 1500未満の場合、または重量平均分子量と数平均分子量の比 (Mw/Mn) が 2未満の場合、トナーの耐ブロッキング性能が著しく損なわれる。

【0082】共重合体樹脂の重量平均分子量 (Mw) が 10000を超える場合、または数平均分子量 (Mn) が 15000を超える場合、または重量平均分子量と数平均分子量の比 (Mw/Mn) が 40を超える場合、ワックス分散剤中に微分散された炭化水素系ワックスが定着溶融時にワックスが迅速に溶融トナー表面に移行できず、離型性が悪くなるために、高温オフセットが発生し易くなる。

【0083】また、本発明に依る共重合体樹脂は、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.1~2.0質量%含有されていることが好ましい。

【0084】本発明による共重合体樹脂におけるトナーの質量を基準とした含有率が 2.0質量%を超える場合、メインバインダーであるポリエステル樹脂の低温定着 (シャープメルト性) が損なわれるため、非オフセット温度領域が狭くなるという弊害が生じる。

【0085】本発明による共重合体樹脂とのグラフト重合に用いられる該ポリオレフィン、DSCによって測定される昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの極大値が 90~130℃にあることが良い。

【0086】該ポリオレフィンの最大吸熱ピークの極大値が 90℃未満、もしくは 130℃を超える場合、いずれもスチレン-アクリロニトル (メタ) アクリル酸系共重合体とのグラフト共重合体における枝別れ構造が損なわれるために炭化水素系ワックスの微分散が行われなため、トナー化した際における炭化水素系ワックスの偏析が生じ、白抜け等の画像不良が発生する。

【0087】本発明においてワックス分散剤中に含有される該ポリオレフィンのGPCによる分子量分散における重量平均分子量 (Mw) は 500~30000であり、数平均分子量 (Mn) は 500~3000であり、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) は 1.5~2.0であり、密度は 0.9~0.95の低密度であることが好ましい。

【0088】該ポリオレフィンの重量平均分子量 (Mn) が 500未満の場合、または数平均分子量 (Mn) が 500未満の倍、または重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) は 1.5未満の場合、もしくは、重量平均分子量 (Mw) が 30000を超える場合、または数平均分子量 (Mn) が 3000を超える場合、または重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 2.0を超える場

合、ワックス分散中に微分散された炭化水素系ワックスが定着時にトナー表面に有効的に染み出してこないため、耐高温オフセット性は悪化する。

【0089】また、該ポリオレフィンの密度が 0.95を超える (低密度ではない) 場合、該共重合体樹脂とのグラフト共重合体における有効な枝分かれ構造が損なわれるため、トナー化した際における炭化水素系の偏析が生じ、白抜け等の画像不良が発生する。

【0090】また、該ポリオレフィンは、該トナー中にトナーの質量を基準として 0.01~2.0質量%、好ましくは 0.1~2.0質量%含有されていることが好ましい。

【0091】該ポリオレフィンにおけるトナーの質量を基準とした含有率が 0.01質量%未満の場合では添加効果が小さく、2.0質量%を超える場合、これも上述の結果と同じく、共重合体樹脂とのグラフト共重合体における有効な枝分かれ構造が損なわれるために炭化水素系ワックスの微分散が行われず、トナー化した際における炭化水素系ワックスの偏析が生じ、白抜け等の画像不良が発生する。

【0092】本発明に使用する有機金属化合物としては、芳香族オキシカルボン酸及び芳香族アルコキシカルボン酸から選択される芳香族カルボン酸誘導体、該芳香族カルボン酸誘導体の金属化合物であり、さらにはサリチル酸金属化合物であることが好ましく、その金属としては、2価以上の金属原子が好ましい。2価の金属としては  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  が挙げられる。2価の金属としては、 $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  が好ましい。3価以上の金属としては  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  があげられる。これらの金属の中で好ましいのは  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  であり、特に好ましいのは  $Al^{3+}$  である。

【0093】本発明においては、有機金属化合物として、ジ-tert-ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物が特に好ましい。

【0094】サリチル酸金属化合物は、例えば、サリチル酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、2価以上の金属原子を溶融している水溶液を水酸化ナトリウム水溶液に滴下し、加熱攪拌し、次に水溶液のpHを調整し、室温まで冷却した後、ろ過・水洗することにより芳香族サリチル酸の金属化合物を合成し得る。ただし、上記の合成方法だけに限定されるものではない。

【0095】有機金属化合物は、トナーの質量基準で 0.1~1.0質量%使用すると、トナーの帯電量の初期変動が少なく、現像時に必要な絶対帯電量が得られやすく、結果的にカブリや画像濃度ダウンの如き画像品質の低下がなく好ましい。

【0096】有機金属化合物の含有率が、トナーの質量基準として 0.1質量%未満 (全く加えない) であると、耐久時における帯電量が不安定となり、結果的に画

50

像濃度の維持性に劣ることとなる。有機金属化合物の含有率が、トナーの質量基準として10質量%を超えると、逆に耐久時にチャージアップが発生するために、画像濃度の低下を招くこととなる。

【0097】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナー粒子は、磁性体を含む。その場合、磁性体は着色剤としての機能も有する。磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、C、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0098】例えば、磁性材料としては、四三酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、三二酸化鉄( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄亜鉛( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄イットリウム( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄カドミウム( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ガドリニウム( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄銅( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄鉛( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄ニッケル( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ネオジム( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄バリウム( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄マンガン( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ランタン( $\text{LaFeO}_3$ )、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が挙げられる。好適な磁性材料は四三酸化鉄、磁性フェライト又は $\gamma$ -三二酸化鉄の微粉末である。

【0099】磁性体は平均粒径が0.1~2 $\mu\text{m}$ (好ましくは0.1~0.5 $\mu\text{m}$ )で、796kA/m(10kエルステッド)印加で磁気特性が抗磁力1.6~12kA/m(20~150エルステッド)、飽和磁化50~200Am<sup>2</sup>/kg(好ましくは50~100Am<sup>2</sup>/kg)、残留磁化2~20Am<sup>2</sup>/kgのものが好ましい。

【0100】該磁性体は、マグネットを内包する現像剤担持体上に磁氣的拘束力を伴って担持される磁性一成分系現像剤として用いられる場合、トナーの質量基準で5~120質量%含有するのが好ましい。

【0101】また、マグネットを有していない現像剤担持体上に磁氣的拘束力を伴わずに担持される系非磁性一成分系現像剤として用いられる場合、磁性体をトナーの質量基準で0.1~5質量%含有していることが好ましい。

【0102】この範囲内で含有させることにより、耐久時におけるトナー飛散現象(機内汚れ)を抑えることができる。

【0103】磁性体の含有率が、トナーの質量基準で5質量%を超えると、規制ブレードもしくはトナーを担持するローラー表面を著しく破損(削る)こととなり、帯電不良の原因となる。

【0104】また、磁性キャリア粒子と混合されて二成分系現像剤として用いられる場合、磁性体をトナーの質量基準で0.1~5質量%含有していることが好ましい。

【0105】この範囲内で含有させることにより、現像剤を担持するローラーとの磁氣的拘束力が増すために、耐久時におけるトナー飛散現象(機内汚れ)を抑えることができる。

【0106】磁性体の含有率が、トナーの質量基準で5質量%を超えると、現像剤を担持するローラーとの磁氣的拘束力が増し過ぎるために、画像濃度の低下を招くこととなる。

【0107】本発明に用いられる着色剤としては、顔料及び/又は染料を用いることができる。

【0108】例えば染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が挙げられる。

【0109】顔料としては、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等が挙げられる。

【0110】また、フルカラー画像形成用トナーとして使用する場合には、マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 163, 184, 202, 206, 207, 209, 221, 238, 254, 269、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10,



29

13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0111】係る顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点から、より好ましい。マゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C. I. ディスパーズレッド9, C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27, C. I. ディスパーズバイオレット1の如き油溶染料; C. I. ペーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, C. I. ペーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28の如き塩基性染料が挙げられる。

【0112】シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17, C. I. アシッドブルー6, C. I. アシッドブルー45又はフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料等である。

【0113】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83, 93, 97, 180, C. I. パットイエロー1, 3, 20等が挙げられる。

【0114】着色剤の使用量は、結着樹脂100質量部に対して、1乃至15質量部、好ましくは3乃至12質量部、より好ましくは4乃至10質量部含有していることが良い。

【0115】着色剤の含有量が15質量部より多い場合には、透明性が低下し、加えて人間の肌色に代表される様な中間色の再現性も低下し易くなり、更にはトナーの帯電性の安定性が低下し、目的とする帯電量が得られにくくなる。

【0116】着色剤の含有量が1質量部より少ない場合には、目的とする着色力が得られ難く、高い画像濃度の高品位画像が得られ難い。

【0117】トナー粒子には、流動性向上剤が外添されていることが画質向上のために好ましい。

【0118】流動性向上剤としては、トナー粒子に外添することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものである。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ素系樹脂粉末; 湿式製法によるシリカ微粉末、乾式製法によるシリカ微粉末の如きシリカ微粉末、それらシリカ微粉末をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーンオイルの如き処理剤により表面処理を施した処理シリカ微粉末; 酸化チタン微粉末; アルミナ微粉末、処理酸化チタン微粉末、処理酸化アルミナ微粉末が挙げられる。

【0119】流動性向上剤は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが良好な結果を与える。トナー粒子100質量部に対して流動性向上剤0.01~8質量部、好ましくは0.1~4質量部使用するのが良い。

【0120】トナー粒子は結着樹脂、着色剤、有機金属化合物及びその他の任意成分の添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熟練機を用いて熔融、捏和及び練肉し、熔融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級することにより所定の平均粒径のトナー粒子を生成することができる。

【0121】さらに、流動性向上剤とトナー粒子をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に流動性向上剤を有するトナーを得ることができる。

【0122】本発明において、トナーの重量平均粒径( $D_w$ )は、3.0乃至15.0 $\mu\text{m}$ 、好ましくは4.0乃至12.0 $\mu\text{m}$ が良い。

【0123】トナーの重量平均粒径( $D_w$ )が3.0 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、帯電安定化が達成しづらく、耐久において、カブリやトナー飛散が発生しやすくなる。

【0124】トナーの重量平均粒径( $D_w$ )が15.0 $\mu\text{m}$ を超える場合には、ハーフトーン部の再現性が大きく低下し、得られた画像はガサついた画像になってしまう。

【0125】次に、本発明のトナーを適用し、電子写真法によりフルカラー画像を形成する方法を図4を参照しながら説明する。

【0126】図4は、電子写真法によりフルカラーの画像を形成するための画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図4の画像形成装置は、フルカラー複写機又はフルカラープリンタとして使用される。フルカラー複写機の場合は、図3に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部、下部にデジタルカラー画像プリンタ部を有する。

【0127】画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路(図示せず)を経てビデオ処理ユニット(図示せず)にて処理を施され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0128】画像プリンタ部において、像担持体である感光ドラム1は、たとえば有機光導電体を有する感光層を有し、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、コロナ帯電器2、レーザ露光光学系3、電位センサ12、色の異なる4個の現像器4Y、4C、4M、4B、ドラム上光量検知手段13、転写装置5およびクリーニング器6が配置

されている。

【0129】レーザ露光光学系において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部（図示せず）にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

【0130】プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム1を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後、感光ドラム1を帯電器2により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム1上に静電荷像を形成する。

【0131】次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム1上の静電荷像を現像し、感光ドラム1上にトナーによるトナー画像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Bは、それぞれの偏心カム24Y、24C、24M、24Bの動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム1に接近して、現像を行う。

【0132】転写装置は、転写ドラム5a、転写帯電器5b、記録材としての転写材を静電吸着するための吸着帯電器5cおよびこれと対向する吸着ローラ5g、そして内側帯電器5d、外側帯電器5e、分離帯電器5hを有している。転写ドラム5aは、回転駆動可能に軸支され、その周面の開口域に転写材を担持する転写材担持体である転写シート5fが、円筒上に一体的に調節されている。転写シート5fにはポリカーボネートフィルムの如き樹脂フィルムが使用される。

【0133】転写材はカセット7a、7bまたは7cから転写シート搬送系を通して転写ドラム5aに搬送され、転写ドラム5a上に担持される。転写ドラム5a上に担持された転写材は、転写ドラム5aの回転にともない感光ドラム1と対向した転写位置に繰り返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器5bの作用により、転写材上に感光ドラム1上のトナー画像が転写される。

【0134】トナー画像は、感光体から直接転写材へ転写されても良く、また、感光体上のトナー画像を中間転写体へ転写し、中間転写体からトナー画像を転写材へ転写しても良い。

【0135】上記の画像形成工程を、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）およびブラック（B）について繰り返し、転写ドラム5上の転写材上に4色のトナー画像を重ねたカラー画像が得られる。

【0136】このようにして4色のトナー画像が転写された転写材は、分離爪8a、分離押上げコロ8bおよび分離帯電器5hの作用により、転写ドラム5aから分離して加熱加圧定着器9に送られ、そこで加熱加圧定着することによりトナーの混色、発色および転写材への固定が行われて、フルカラーの定着画像とされたのちトレイ10に排紙され、フルカラー画像の形成が終了する。

【0137】このとき、加熱加圧定着器9での定着動作

速度は、本体のプロセススピード（例えば160mm/sec）より遅い（例えば90mm/sec）で行われる。これは、トナーが二層から四層積層された未定着画像を溶融混色させる場合、十分な加熱量をトナーに与えなければならないため、現像速度より遅い速度で定着を行うことによりトナーに対する加熱量を多くしている。

【0138】図5において、定着手段である定着ローラー39は、例えば厚さ5mmのアルミ製の芯金41上に厚さ2mmのRTV（室温加硫型、JIS-A硬度20）シリコンゴム層42、この外側に厚さ50μmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）層43を有している。

【0139】一方、加圧手段である加圧ローラー40は、例えば厚さ5mmのアルミの芯金44の上に厚さ2mmのRTVシリコンゴム層45（ゴム硬度JIS-A硬度40）、この外側に厚さ150μm層のPTFE層を有している。

【0140】図5において、定着ローラー、加圧ローラー共にその外径は、60mmφであるが、加圧ローラーの方が硬度が高いため、白紙による排紙テストでは、両ローラーの中心線を結ぶ線に対しての垂線より、排紙方向は、加圧ローラー側になる。この排紙方向を加圧ローラー側にすることが、画像面積の大きいコピー画像を定着する場合の定着支持体の定着ローラー巻きつき防止に極めて重要である。排紙方向を加圧ローラー側にする手段としては、前記した硬度差をつける方法、或いは、加圧ローラーの径を定着ローラーよりも小さくする方法、加圧ローラー側の設定温度を定着ローラーよりも高くし、定着紙背面、つまり加圧ローラー側の紙面の水分をより多く蒸発させることにより、ごく少量の紙のちぢみを利用する方法などが挙げられる。

【0141】また、上記定着ローラー39には発熱手段であるハロゲンヒータ46が配設され、加圧ローラー40には同じくハロゲンヒータ47が芯金内に配設されて両面からの加熱を行っている。定着ローラー39及び加圧ローラー40に当接されたサーミスタ48a及び48bにより定着ローラー39及び加圧ローラーの温度が検知され、この検知温度に基づき制御装置49a及び49bによりハロゲンヒータ46及び47がそれぞれ制御され、定着ローラー39の温度及び加圧ローラー40の温度が共に一定の温度（例えば、160℃±10℃）に保つように制御される。定着ローラー39と加圧ローラー40は加圧機構（図示せず）によって総圧約390N（40kgf）で加圧されている。

【0142】図5においてCはオイル含浸紙ウェブによる定着ローラークリーニング装置であり、C1は加圧ローラーに付着したオイル及び汚れを除去するためのクリーニングブレードである。紙ウェブ含浸用オイルは、50～3000csのシリコンオイル（ジメチルシリコ

ーンオイル、ジフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類)を用いることが、オイル塗布量を少量で一定に供給することが容易であり、かつ、定着画像の品位(特に均一光沢性、オイル痕)の高いものとなる。また、オイルを塗布しない場合は、Cのクリーニング装置を取り外すか、オイルを含浸していない紙、または布ウェブを用いるか、クリーニングブレード、もしくはクリーニングパッド、クリーニングローラーを用いるのが良い。

【0143】クリーニング装置Cはノーメックス(商品名)より成る不織布ウェブ56を押圧ローラー55にて定着ローラー39に押し当ててクリーニングしている。該ウェブ56は巻き取り装置(図示せず)により適宜巻き取られ、定着ローラ39との当接部にトナー等が堆積しないようにされている。

【0144】本発明のトナーは、低温定着性及び耐高温オフセット性に優れているので離型剤の塗布量を少なくすることが可能であり、また、クリーニング装置の汚れ量も少ない。

【0145】本発明のトナーのトナー像は、定着ローラの表面温度 $150^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$ の温度条件で加熱加圧定着するのが良く、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であるのが良い。

【0146】塗布量が $1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ を超える場合は、該記録材のギラツキが大きき、特に文字画像の視認性を著しく阻害する。

【0147】上記の画像形成プロセスによって、本発明のトナーを有するカラートナー画像が記録材シートに定着されることによって記録シートに形成されたカラー画像が得られる。

【0148】結着樹脂及びトナー粒子における各物性の測定方法を以下に説明する。

【0149】(1) 集束イオンビーム加工観察装置によるトナー及び樹脂の断面観察方法

集束イオンビーム加工観察装置(FIB装置)、FB-2000A(日立製作所製)を用い、加工観察する。次に測定資料の作製方法の一例を示す。

【0150】FIB用試料台上にカーボンペーストを塗る又は導電テープを貼って、その上から測定試料を少量固着させ、それを蒸着することにより作製した。

【0151】その作製した試料をFIB装置にて加工表面を保護した後に、粗加工として試料断面を削り出し、その後中加工、仕上げ加工とビームのエネルギーを小さくして加工する。最終的な観察時にはエネルギーがもっとも小さいビームを利用して観察を行う。

【0152】本発明におけるワックスを含む一次平均分散粒子径及びドメイン径(局在化平均分散径)は、以下の様にして求める。

【0153】本発明ドメインマトリックス樹脂組成物を、 $10 \mu\text{m}$ 程度の大きさに粉碎したものをサンプルに用いる。観察手順は上述のごとく行う。1回目の観察終了後、例えば、着目したある1つのドメインと、ワックスを含む一次分散粒径を測定する。次にビームのエネルギーを調節しながら、少しずつ削り出しを行い、着目したドメインと、一次分散粒径の変化を測定し、観測画面縦横(x-y)方向と、深さ(奥行き)(z)方向の径を得る。ドメイン及び一次分散径の最大径は、これらの測定結果を図6のごとくプロットし、内挿或いは外挿により求める。測定数は、サンプル1つあたり、ドメイン及び一次分散粒子各10個測定、サンプル5個、計50サンプルずつ測定する。これらの最大径の平均を出し、それぞれ、一次平均分散径、平均ドメイン径とした。

【0154】トナーについても同様の方法で行う。但しトナーにおいては、一次分散粒子が一部合一化している場合が観察されるが、それは、1つの一次分散粒子と見なして、平均径を出した。

【0155】(2) 酸価(JIS酸価)の測定

サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール:トルエン=30:70の混合溶媒約50mlを加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、予め標定されたN/10カ性カリ~アルコール溶液で滴定し、アルコールカリ液の消費量からつぎの計算で酸価を求める。

【0156】

酸価 $=\text{KOH}(\text{ml数}) \times f \times 56.1 / \text{試料重量}$   
(ただしfはN/10KOHのファクター)

【0157】(3) 分子量分布測定用のサンプル作製

トナーの分子量を測定する場合は、THFに溶解させ、ソックスレー還流により6時間抽出し、溶解したものをサンプルとして測定する。

【0158】ポリエステル、共重合体樹脂、ワックスの測定用サンプルは、まず、トナーを酢酸エチル可溶分・不溶分に分離し、可溶分をポリエステル樹脂分子量測定サンプルとする。不溶分は、さらに溶媒除去後、THF可溶分と不溶分に分離し、可溶分を共重合体樹脂、不溶分をワックスとして、分子量を測定する。

【0159】(4) GPCによる分子量の測定(ポリエステル樹脂、共重合体類)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0160】 $40^{\circ}\text{C}$ のヒートチャンパー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてテトラヒドロフラン(THF)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200 $\mu\text{l}$ 注入して測定する。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子

量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が  $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$  のものを用い、少なくとも 10 点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器には RI (屈折率) 検出器を用いる。

【0161】カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$  の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters 社製の  $\mu$ -styragel 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  の組合せや、昭和電工社製の shodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807 の組合せが好ましい。

#### 【0162】(5) GPC による分子量の測定 (ポリオレフィン、炭化水素系ワックス類)

(GPC 測定条件)

- ・装置: GPC-150 (ウオーターズ社)
- ・カラム: GMH-HT 30 cm 2 連 (東ソー社製)
- ・温度:  $135^\circ\text{C}$
- ・溶媒:  $\alpha$ -ジクロロベンゼン (0.1% アイオソール添加)
- ・流速:  $1.0 \text{ ml/min}$
- ・試料: 0.15% の試料を 0.4 ml 注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式でポリスチレン換算することによって算出される。

#### 【0163】(6) ワックス及びトナーの極大吸熱ピークの測定

示差熱分析測定装置 (DSC 測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) を用い測定する。測定試料は  $5 \sim 20 \text{ mg}$ 、好ましくは  $10 \text{ mg}$  を精密に秤量する。これをアルミパンに入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲  $30 \sim 200^\circ\text{C}$  の間で、昇温速度  $10^\circ\text{C/min}$  で常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度  $30 \sim 160^\circ\text{C}$  の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。吸熱ピークとは、言うまでもなく、その中で極大の値を示す温度のことである。ポリオレフィンの吸熱ピークは、含有量が少なく、検出しづらいことが多い。この様なときは、酢酸エチルでポリエステル樹脂を溶解分離し、いわゆる濃縮したサンプルを用いて測定するのが良い (炭化水素ワックスも同様な方法で吸熱ピークを測定してもかまわない。…検出しづらい場合)。

#### 【0164】(7) トナー粒子又はトナーの粒度分布の測定

測定装置としては、コールターカウンター TA-1 I あるいはコールターマルチサイザー II (コールター社製) を用いる。電解液は、1 級塩化ナトリウムを用いて、約 1% NaCl 水溶液を調製する。例えば、ISOTON (登録商標) - II (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液  $100 \sim 150 \text{ ml}$  中に分散剤として、界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン塩酸) を、 $0.1 \sim 5 \text{ ml}$  を加え、さらに測定試料を  $2 \sim 20 \text{ mg}$  加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約  $1 \sim 3$  分間分散処理を行い、前記測定装置により、アパーチャーとして  $100 \mu\text{m}$  アパーチャーを用いて、トナー粒子の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた質量基準のトナー粒子又はトナーの質量平均粒径 ( $D_w$ ) 及び体積平均粒径 ( $D_v$ ) (各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする) を求める。

【0165】チャンネルとしては、 $2.00 \sim 2.52 \mu\text{m}$ ;  $2.52 \sim 3.17 \mu\text{m}$ ;  $3.17 \sim 4.00 \mu\text{m}$ ;  $4.00 \sim 5.04 \mu\text{m}$ ;  $5.04 \sim 6.35 \mu\text{m}$ ;  $6.35 \sim 8.00 \mu\text{m}$ ;  $8.00 \sim 10.08 \mu\text{m}$ ;  $10.08 \sim 12.70 \mu\text{m}$ ;  $12.70 \sim 16.00 \mu\text{m}$ ;  $16.00 \sim 20.20 \mu\text{m}$ ;  $20.20 \sim 25.40 \mu\text{m}$ ;  $25.40 \sim 32.00 \mu\text{m}$ ;  $32 \sim 40.30 \mu\text{m}$  の 13 チャンネルを用いる。

#### 【0166】(8) 摩擦帯電量の測定

図 7 は摩擦帯電量を測定する装置の説明図である。底に  $500$  メッシュのスクリーン 83 のある金属製の測定容器 82 に、摩擦帯電量を測定しようとする試料とキャリアとの混合物、すなわち、トナーの場合には、トナーとキャリアの質量比  $1:19$  の混合物、また、外添剤の場合には、 $1:99$  の混合物を  $50$  乃至  $100 \text{ ml}$  容器のポリエチレン製の瓶に入れ、約  $10$  乃至  $40$  秒間手で振とうし、該混合物 (現像剤) 約  $0.5$  乃至  $1.5 \text{ g}$  を入れ金属製のフタ 84 をする。この時の測定容器 82 全体の質量を秤り  $W_1 (\text{g})$  とする。次に吸引機 81 (測定容器 82 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口 57 から吸引し風量調節弁 86 を調整して真空計 85 の圧力を  $250 \text{ mmHg}$  とする。この状態で充分、好ましくは 2 分間吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計 89 の電位を  $V$  (ボルト) とする。ここで 88 はコンデンサーであり容量を  $C (\text{mF})$  とする。また、吸引後の測定容器全体の質量を秤り  $W_2 (\text{g})$  とする。この試料の摩擦帯電量 ( $\text{mC/kg}$ ) は下式の如く算出される。

$$\text{【0167】試料の摩擦帯電量 } (\text{mC/kg}) = C \times V / (W_1 - W_2)$$

(但し、測定条件は23℃、60%RHとする。)

【0168】

【実施例】以下、本発明のトナー及び加熱定着方法の実\*

〔樹脂製造例〕

- ・低密度ポリエチレン  
(Mw1400, Mn850, 吸熱ピーク100℃)
- ・スチレン
- ・n-ブチルアクリレート
- ・アクリロニトリル

をオートクレーブに仕込み、系内をN<sub>2</sub>置換後、昇温攪拌しながら180℃に保持した。系内に、2質量%のt-ブチルヒドロパーオキシドのキシレン溶液50質量部を5時間連続的に滴下し、冷却後溶媒を分離除去し、ポリエチレンに共重合体が一部グラフトしたものと共重※

- ・テレフタル酸
- ・n-ドデセニルコハク酸
- ・無水トリメリット酸
- ・(B)式で示されるビスフェノール  
(R:プロピレン, x+y≒2.2)

を縮重合し、Mw17000, Mn7000, ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)65℃, 酸価12mg KOH/gのポリエステル樹脂を得た。反応系内を150℃でポリエステル樹脂を熔融させながら、上記混合樹脂をポリエステル樹脂100質量部に対し5質量部添加・混合した。さらに、炭化水素系ワックス(Mw600, Mn510, 吸熱ピーク64℃)をポリエステル樹脂100質量部に対し4質量部添加・混合した。

【0171】以上のようにして得られた樹脂を樹脂Iとする。

【0172】この樹脂IをFIB加工観察したところ、

\*施例について述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0169】

20質量部

64質量部

13.5質量部

2.5質量部

10※合体樹脂及び未反応ポリエチレンとの混合樹脂を得た。混合樹脂中の共重合体の分子量を測定したところ、Mw7000, Mn3000であった。

【0170】次に、

28mol%

17mol%

5mol%

50mol%

20 ポリエステル樹脂のマトリックス中に、ワックスを含む一次平均分散径が0.04μmであり、ドメイン径が2.5μmであった。

【0173】以下、同様に、モノマー組成、開始剤の種類・量、ポリオレフィンの種類・量、混合比、ポリエステル樹脂の組成、炭化水素ワックスの種類・量、反応温度等の諸条件を変え、表1に示すドメイン-マトリックス樹脂組成物II~IXを得た。

【0174】

【表1】

樹脂	共重合体(A)		混合樹脂(B)		ポリアリル樹脂(C)組成			炭化水素(D) ウカス	(C)100質量部に 対する割合		FIB 観測	
	組成	分子量	ポリアリル(P) 低密度ポリアリル Mw=1400 Mn=850 吸熱ピーク=100℃	(A)との 混合比	酸成分	7成分	分子量/℃		(B)	(D)	一次平均 分散径	1μm 平均径
I	St-BA-AN	Mw=7000 Mn=3000		(A):(P) =80:20	TPA DSA TMA	PO-BPA	Av=12mgKOH/g Mw=17000 Mn=7000 Tg=65℃	Mw=600 Mn=610 吸熱ピーク=64℃	5	4	0.04μm	2.5μm
II	↑	↑	↑	=90:10	↑	↑	↑	Mw=550 Mn=460 68℃	4	2	0.006	0.06
III	↑	↑	↑	=80:20	↑	↑	↑	Mw=650 Mn=650 70℃	4	5	1.0	6.0
IV	↑	↑	ポリアリル Mw=3100 Mn=2000 110℃	↑	↑	↑	↑	Mw=880 Mn=630 78℃	8	6	1.7	8.5
V	↑	↑	ポリアリル Mw=3100 Mn=2000 110℃	=90:10	↑	↑	↑	Mw=650 Mn=550 70℃	4	4	1.0	6.2
VI	↑	↑	ポリアリル Mw=830 Mn=700 90℃	↑	↑	↑	↑	Mw=4200 Mn=2000 82℃	4	4	1.2	7.5
VII	St-BA-AA	Mw=7500 Mn=3200	↑	↑	↑	↑	↑	Mw=600 Mn=510 84℃	4	4	1.7	6.8
VIII	St-HEMA	Mw=13000 Mn=4000	↑	↑	↑	↑	↑	↑	4	4	1.2	7.2
IX	↑	↑	↑	↑	TPA FA TMA	PO-BPA EO-BPA	Av=3mgKOH/g Mw=18000 Mn=7500 Tg=62℃	↑	4	4	1.7	9.0

St:スチレン BA:ブタジエン AN:アクリロニトリル AA:アクリル酸 PO-BPA:7成分のポリアリル樹脂 x+y=2.2  
式(B)で表されるポリアリル樹脂 EO-BPA:7成分のポリアリル樹脂 x+y=2.3

【0175】＜実施例1＞表2の処方にてトナーを作製した。ここで、ブラック、シアン、イエロー、マゼンタの各顔料は、その分散性を良くし、彩度・明度を上げる目的で、メインバインダーと同じポリエステル樹脂を用いて30質量%の高濃度で予めマスターバッチを作製し、表2に示した顔料量になるように本発明樹脂とマスターバッチを秤量し、荷電制御剤を添加し、ヘンシェルミキサーで混合した。この後、二軸式の押出混練装置で

溶解混練し、冷却・粉碎・分級して表2に示したブラック、シアン、イエロー、マゼンタの各トナー分級品を得た。

【0176】これらのトナー分級品に、イソブチルトリメトキシシラン10質量%で表面処理した酸化チタンを1.0質量%外添・混合し、各色トナーとした。

【0177】また、これら外添したトナーと、シリコン樹脂で表面コートしたフェライトキャリア粒子（平均

粒径50 $\mu$ m)とを、トナー濃度が6質量%になるよう \*【0178】  
に混合し、二成分系フルカラー用現像剤とした。 \* 【表2】

実施例1におけるトナー処方

	樹脂	荷電制御剤	着色剤	トナー粒度( $\mu$ m)		FIB	
				D4	D1	ワックス一次分散 平均粒径 ( $\mu$ m)	ドメイン 平均粒径 ( $\mu$ m)
1 ブラックトナー	I 88 質量部	芳香族材料 カルボン酸 Al化合物(1) 3 質量部	オキソ 8 質量部 (一次平均粒径 30nm, 吸油量 40 pH 9 HET 65m <sup>2</sup> /g) M.B. 10 質量部	8.5	7.1	0.3	1.8
1 シアントナー	I 90.7 質量部	↑	$\beta$ 型銅フタロシアニン 4 質量部 (C.I.Pig.B 15:3) M.B. 13.3 質量部	8.3	7.0	0.5	2.0
1 イエロートナー	II 86 質量部	↑	C.I.Pig.Y180 6 質量部 M.B. 20 質量部	8.5	7.2	0.1	0.5
1 マゼンタトナー	III 90.7 質量部	↑	C.I.Pig.Red122 2 質量部 C.I.Pig.Red57:1 2 質量部 M.B. 13.3 質量部	8.4	7.1	2.0	3.0

(M. B. マスターバッチ)

【0179】定着可能温度領域の評価は、定着ユニットを取り外した市販の普通紙フルカラー複写機(カラーレーザー複写機CLC900;キヤノン製)にて上記二成分シアン現像剤を用いて未定着画像を常温常湿(N/N;23℃,60%)環境下で出力し、図5に示す構成の定着試験器で設定温度を変更しながら定着画像を出力し、グロス(光沢度)を測定することにより評価した。グロス7%以上の領域を混色領域とした。

【0180】さらに、この定着ユニット(ウェブによる 30  
オイル塗布装置を外し、クリーニングパッドを付けた)を装着し、常温低湿(N/L;23℃,5%)及び高温高湿(H/H;30℃,80%)環境下での画出し耐久テストを行った。

【0181】なお、グロス(光沢度)測定に関しては、VG-10型光沢度計(日本電色製)を用い、色度測定に用いた各ベタ画像を試料として、測定を行う。

【0182】測定としては、まず定電圧装置により6Vにセットする。次いで投光角度、受光角度をそれぞれ60°に合わせる。0点調整及び標準板を用い、標準設定 40  
の後に試料台の上に前記試料画像を置き、さらに白色紙を3枚上に重ね測定を行い、標示部に示される数値を%単位で読みとる。この時S、S/10切替SWはSに合わせ、角度、感度切替SWは45-60に合わせる。

【0183】これらの評価結果を表4に示した。画像濃度は、カラー反射濃度計(X-RITE 404A;X-Rite社製)で測定した。

【0184】表4に示す通り、定着特性に関し十分な定着領域・混色領域のものであり、OHT光透性も高く、OHT混色画像の透過画像の色再現範囲も十分広いものであった。また、N/L、H/Hでの画像耐久評価においても、安定した現像性を示し、保存安定性も良好な結果が得られた。また、N/L、H/Hでのフルカラー画像においても色再現領域の広いものであった。さらに、定着器に付けたクリーニングパッドの汚れも少なく、問題のないレベルであった。

【0185】<実施例2~7>表3の処方にて実施例1と同様にしてシアントナー2~7を作製した。これらのトナー及び現像剤を実施例1と同様に評価し、その結果を表4に示した。

【0186】<比較例1>実施例1で用いたポリエステル樹脂 88質量部、炭化水素ワックス 5.7質量部、シアンマスターバッチ 13.3質量部及び荷電制御剤 3質量部をヘンシェルミキサーで混合し、その後実施例1と同様にトナー及び現像剤を作製し、同様に評価した。

【0187】FIBによる観察では、ワックスの一次分散平均径は4.5 $\mu$ mであり、一次分散粒子が形成しているドメインは観測されなかった。

【0188】定着評価・画出し評価結果を表4に示した。

【0189】

【表3】

	樹脂	荷電制御剤	着色剤	粒子粒度 ( $\mu\text{m}$ )		FIB 観察	
				D4	D1	一次分散 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	トニン 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
シントナー 2	IV 90.7 質量部	芳香族アミン Al 化合物 (I) 8 質量部	$\beta$ 型銅ナノ粒子 (C.I.Pig.B15:3) M.B. 13.3 質量部	8.0	6.8	2.7	3.8
シントナー 3	V 90.7 質量部	↑	↑	7.7	6.5	1.0	4.2
シントナー 4	VI 90.7 質量部	↑	↑	8.8	7.1	3.7	4.5
シントナー 5	VII 90.7 質量部	↑	↑	8.5	7.2	1.8	3.0
シントナー 6	VIII 90.7 質量部	↑	↑	7.9	6.8	1.3	3.2
シントナー 7	IX 90.7 質量部	↑	↑	8.2	7.0	3.7	4.8

【0190】

【表4】



	比較例	色材特性		NPL膜の特性						1.7μm膜の特性						1.7μm膜の特性						保存 安定性 50℃× 1日	その他					
		実用可能 温度範囲 (℃)	低色 可能 領域 (nm)	ORIT 透過率	初期			1.7μm膜の特性			初期			1.7μm膜の特性														
					Dmax	膜厚 (μm)	寄与度 (%)	Dmax	膜厚 (μm)	寄与度 (%)	Dmax	膜厚 (μm)	寄与度 (%)	Dmax	膜厚 (μm)	寄与度 (%)	Dmax	膜厚 (μm)	寄与度 (%)	Dmax	膜厚 (μm)			寄与度 (%)				
比較例1	97-1	110~190	50	○	1.71	○	-20.5	1.70	○	○	○	2なし	-20.0	1.75	○	-13.6	1.74	○	○	○	○	○	○	○	○	-13.0	○	
実施例1	97-1	110~190	50	○	1.71	○	-20.0	1.70	○	○	○	↑	-20.0	1.74	○	-13.0	1.75	○	○	○	○	○	○	○	○	-13.0	○	耐久後の リニアゲート の劣化が 認められ ない
実施例1	148-1	110~185	50	○	1.70	○	-19.5	1.70	○	○	○	↑	-20.0	1.76	○	-12.6	1.75	○	○	○	○	○	○	○	○	-12.6	○	
実施例1	97-1	110~200	60	○	1.72	○	-21.0	1.71	○	○	○	↑	-20.6	1.74	○	-14.0	1.74	○	○	○	○	○	○	○	○	-14.0	○	
実施例2	97-2	110~200	60	○	1.70	○	-20.0	1.70	○	○	○	↑	-20.7	1.73	○	-13.6	1.73	○	○	○	○	○	○	○	○	-13.6	○	↑
実施例3	97-3	110~200	60	○	1.70	○	-22.0	1.70	○	○	○	↑	-22.6	1.73	○	-14.0	1.73	○	○	○	○	○	○	○	○	-14.0	○	↑
実施例4	97-4	125~200	45	○	1.71	○	-21.0	1.71	○	○	○	↑	-21.6	1.76	○	-12.6	1.75	○	○	○	○	○	○	○	○	-11.6	○	↑
実施例5	97-5	110~200	50	○	1.70	○	-22.6	1.69	○	○	○	↑	-24.6	1.72	○	-13.0	1.72	○	○	○	○	○	○	○	○	-12.0	○	↑
実施例6	97-6	110~200	50	○	1.70	○	-21.5	1.68	○	○	○	↑	-24.6	1.74	○	-13.0	1.74	○	○	○	○	○	○	○	○	-12.0	○	↑
実施例7	97-7	125~200	45	○	1.72	○	-20.0	1.60	○	○	○	↑	-24.6	1.72	○	-13.0	1.76	○	○	○	○	○	○	○	○	-11.6	○	↑
比較例1	比較用 97-7	160~200	30	Δ	1.60	○	-16.6	1.56	x	Δx	x	有x	-24.0	1.76	○	-10.6	1.30	Δx	Δ	○	有x				-6.6	x		↑

○ (使用良) / ○Δ (使用可) / Δ (使用不可) / Δx, x (使用不可) の5段階評価

## 【0191】

【発明の効果】本発明によれば、OHPでの透明性が良好で、耐オフセット性と定着性に優れ、長期間の放置後でも放置前と同様な現像性を有するカラートナーを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】加工観察による写真に基づき描いたワックス分散又はドメインの形成を示す図である。

【図2】本発明のトナーの動的弾性率曲線の一例を示す図である。

【図3】従来のトナーの動的弾性率曲線の一例を示す図である。

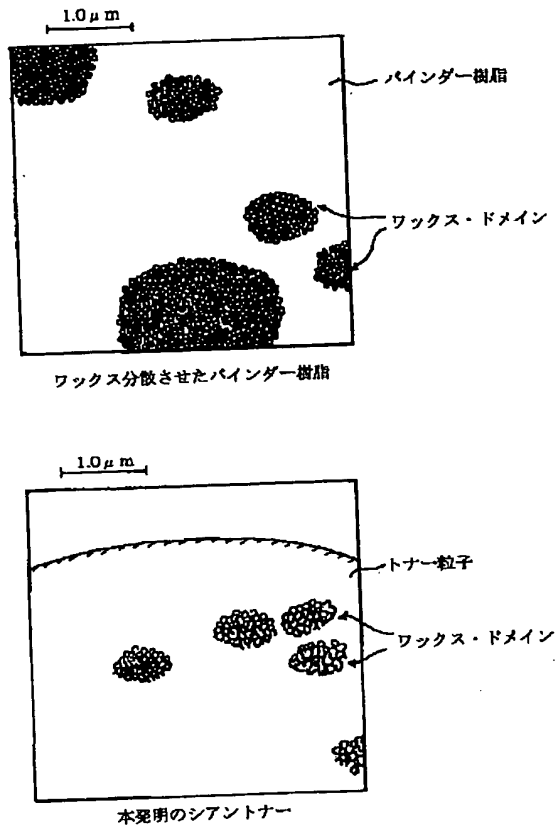
【図4】本発明のトナーを用いる画像形成装置の一例を示す概略的断面図である。

【図5】加熱加圧定着手段の一例を示す概略的説明図である。

【図6】ワックスを含む一次平均分散径及びドメイン径の測定におけるデータをプロットしたものの一例を示す図である。

【図7】トナーの摩擦帯電量を測定するための装置の概略図である。

【図1】

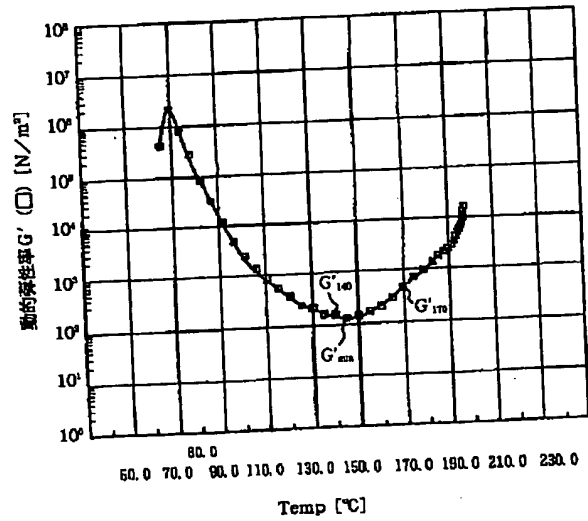


## 【符号の説明】

- 1 感光ドラム (像担持体)
- 4 現像器
- 9 加熱加圧定着器

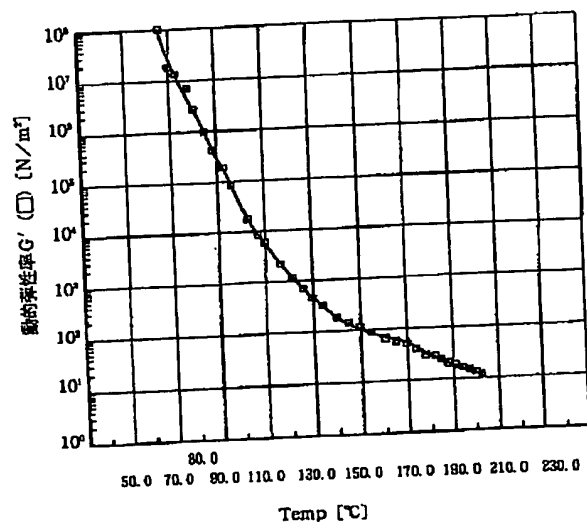
【図2】

本発明のトナーの動的弾性率曲線の一例

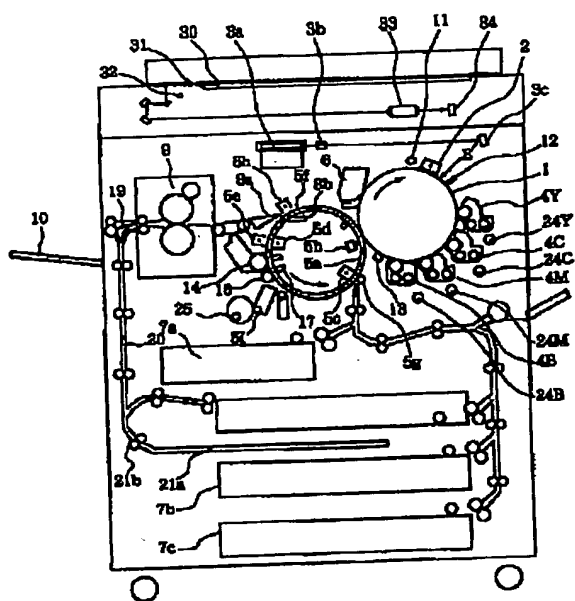


【図3】

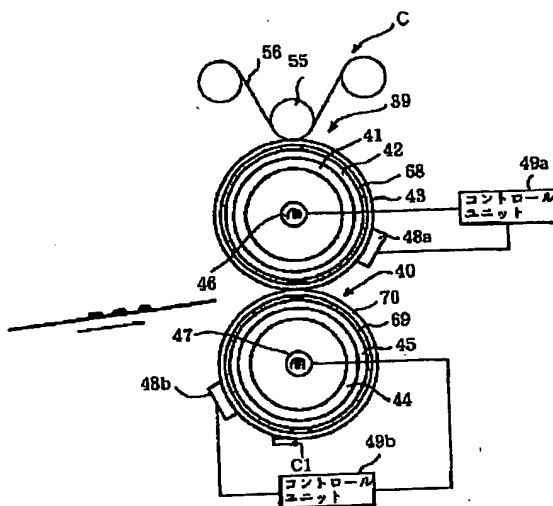
従来のトナーの動的弾性率曲線



【図4】

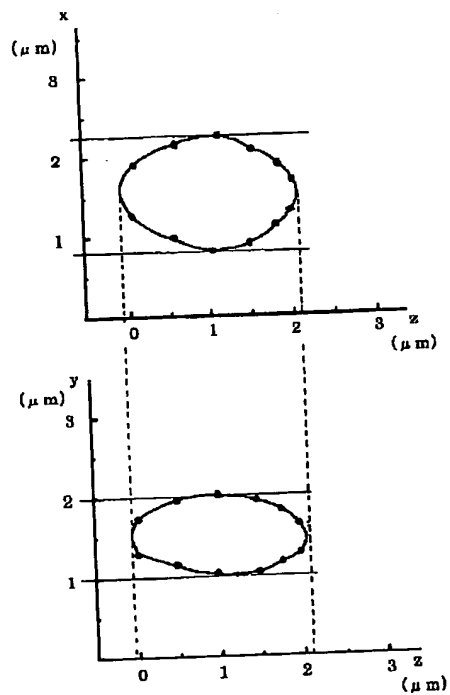


【図5】

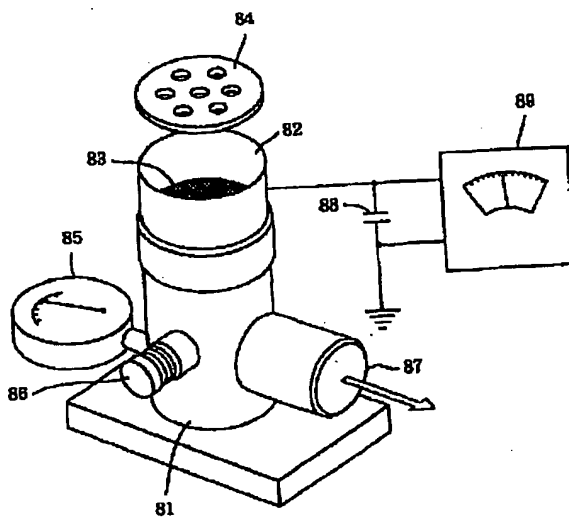


【図6】

ドメイン径の測定



【図7】



## フロントページの続き

(72)発明者 菅原 庸好  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 田谷 真明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 堀田 洋二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 CA04 CA08 CA13  
CA14 CA18 CA25 DA02 DA06  
DA10 EA03 EA05 EA06 EA07  
EA10 FB01  
2H033 AA09 BA46 BA58 BB01 BB28